УДК 550.4.02+550.461 Этот доклад был опубликован в сборнике конференции "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского". Выпуск 21. Пермь 2018. Стр. 99–104.

А.А. Авакян
г. Красноярск

О ПРИРОДНОМ ГЕНЕЗИСЕ И ИСКУССТВЕННОМ СИНТЕЗЕ ГЕЙЛЮССИТА

Исследовано взаимодействие микродисперсного кальцита, других солей Ca^{2+} и $Ca(OH)_2$ с водными растворами $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ при комнатных условиях, приводящее к образованию гейлюссита $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$. Предложены методики синтеза этого минерала. На основании результатов экспериментов уточнена информация о его генезисе.

Илл. 1, библ. 4.

Ключевые слова: гейлюссит, методики синтеза, натрон, геохимия содовых озёр, двойные карбонаты

Гейлюссит был открыт в 1826 году Ж.Б. Буссенго в озере Уро (Венесуэла); назван в честь французского учёного Ж.Л. Гей–Люссака. Информация об исследованиях этого минерала подытожена в [1]. Синтез гейлюссита реакцией Na_2CO_3 с $CaCl_2$ в водном растворе описан в [2]: в мензурке, содержащей 100мл H_2O, 18г Na_2CO_3, 10г $CaCl_2$ и 800ppm полифосфата натрия сперва образовывались «главным образом сферолиты, предположительно $CaCO_3 \times H_2O$ или фатерит»; при стоянии они растворялись, и формировались кристаллы $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$. Авторы [1] повторили синтез из [2] (см. выше), однако немедленно отфильтровали выпавший осадок и идентифицировали, что он является смесью гейлюссита и кальцита. Они предложили синтезировать гейлюссит из смеси $NaHCO_3 \div Ca(OH)_2 \div \div H_2O$ с соотношением компонентов 2÷1÷3, выдерживая её 10 дней при +60 °C. Синтез гейлюссита из Na_2CO_3, $CaCO_3$ и H_2O описан в [3; стр. 779]: эквимолярная смесь Na_2CO_3 и $CaCO_3$ измельчалась; затем четырежды нагревалась, охлаждалась и перемешивалась; затем к ней добавляли небольшое количество H_2O и оставляли для автоупаривания, при котором получались кристаллы $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$.

Новые результаты и их обсуждение

В результате исследований взаимодействия солей Ca^{2+} и $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ в водных растворах при комнатных условиях констатировано, что продуктом этой реакции оказывается $CaCO_3$ когда 1) концентрация $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ достаточно низкая, либо 2) когда соль Ca^{2+} взята в избытке по отношению к $Na_2CO_3 \times 10H_2O$, что проводит к уничтожению гейлюссита по реакции:

$$Ca^{2+} + Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O \rightarrow 2CaCO_3 + 2Na^+ + 5H_2O.$$

В иных условиях может образовываться гейлюссит, причём в случае избытка $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ гейлюссит может оказаться единственным твёрдым продуктом

этой реакции.

Приливание насыщенных водных растворов солей Ca^{2+}, имеющих высокую растворимость ($CaCl_2 \times 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$), к насыщенному водному раствору $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ приводит к образованию тонкого гибкого кристаллического «чехла» вокруг капель раствора со̀ли Ca^{2+}, поэтому для проведения этой реакции *необходимо* непрерывное очень сильное встряхивание. Если не разрушать этот «чехол» перемешиванием, то по разные его сто̀роны формируются условия для синтеза разных минералов: гейлюссита и кальцита.

Разные со̀ли Ca^{2+} имеют различные водорастворимость, гидрофильность, пространственные затруднения и содержание Ca^{2+}. Эти факторы влияют на результат взаимодействия с $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ аналогично скорости перемешивания и соотношению реагентов. Поэтому в условиях, в которых возникает вышеописанный «чехол», разные со̀ли Ca^{2+} дают результат, различающийся количеством примеси $CaCO_3$, размерами и формой кристаллов гейлюссита. Оптимальный результат получается при использовании нитрата кальция. Возможно использование его насыщенного раствора, кристаллов тетрагидрата, но лучше — порошка безводного $Ca(NO_3)_2$.

Для получения гейлюссита в насыщенный водный раствор $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ помещается порошок $Ca(NO_3)_2$ в объёмном соотношении раствор÷порошок ≥ 1÷40, после чего сразу же производится очень интенсивное встряхивание реакционного сосуда в течение 5 минут. Результатом оказывается чистый гейлюссит, выпадающий из раствора в виде бесцветных блестящих игольчатых кристаллов размером до 0,14мм:

$$Ca(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \times 10H_2O \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O\downarrow + 2NaNO_3 + 5H_2O.$$

Иглы гейлюссита, полученные этим способом из насыщенного водного раствора таурата кальция (β–аминоэтансульфонат), показаны на правом нижнем кадре иллюстрации.

В чистой H_2O гейлюссит разлагается не мгновенно: при 0 °С микрокристаллический кальцит появляется ≈ на восьмой минуте. Таким образом, если промывать гейлюссит водой, имеющей температуру 0 °С, *не дольше* двух минут и затем *сразу же* промыть его *избытком* безводного ацетона (что сразу удалит воду), то можно получить практически чистый минерал.

Иглы гейлюссита, полученные вышеописанным способом (но из насыщенного раствора $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ при объёмном соотношении растворов $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$÷÷$Na_2CO_3 \times 10H_2O$ = 1÷40), были отданы на проведение рентгенофазового анализа заведующему лабораторией рентгеновских и спектральных методов анализа к.т.н. Жижаеву А.М. в институт химии и химической технологии СО РАН; прибор «ДРОН–3», аналитик Бондаренко Г.Н.. Их заключение: «Образец представлен моноклинным гейлюсситом ($Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$, d=6,41; 3,21; 2,64 Å, JCPDS, 20–1088) и следовыми количествами натрита (Na_2CO_3, d=3,42; 2,96; 2,54 Å, JCPDS,

37–451), нахколита ($NaHCO_3$, d=2,97; 2,60; 2,265 Å, JCPDS, 21–1119) и кальцита ($CaCO_3$, d=3,89; 3,04; 2,28 Å, JCPDS, 7–1743)».

Выделить полученные иглы из раствора можно и без промывания: отфильтровав осадок через бумажный фильтр и не дожидаясь его высыхания, нужно выложить его между двумя сухими листами впитывающей бумаги; сдавить, надавливая на листы снаружи, и повторить такое отжимание несколько раз между новыми (сухими) участками бумаги. Полученный этим способом гейлюссит был отдан на рентгенофазововый анализ вышеназванным учёным (я выражаю им благодарность); их заключение: «Образец представлен моноклинным гейлюсситом ($Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$, d=6,41; 3,21; 2,64 Å, JCPDS, 20–1088) и следовыми количествами нитратина ($NaNO_3$, d=3,04; 2,31; 2,12 Å, JCPDS, 36–1474) и кальцита ($CaCO_3$, d=3,85; 3,04; 2,28 Å, JCPDS, 47–1743)».

Если насыщенный водный раствор $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ разбавить водой 1÷1 по объёму, тщательно перемешать и к 14мл полученного раствора добавить 2 капли насыщенного водного раствора $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$, после чего сразу же применить очень интенсивное встряхивание реакционного сосуда в течение 5 минут и затем оставить раствор на 12 часов для завершения реакции, — то результатом оказывается практически чистый гейлюссит в виде качественных идиоморфных (не игольчатых) кристаллов размером ≈0,05мм (они показаны на левом нижнем кадре иллюстрации). Если в этой методике заменить раствор $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ на насыщенный водный раствор $CaCl_2 \times 6H_2O$, то результатом оказываются более мелкие кристаллы гейлюссита и значительное количество микродисперсного кальцита, который, однако, за последующие 12 часов полностью растворяется: реагирует с $Na_2CO_3 \times 10H_2O$, образуя идиоморфные кристаллы гейлюссита (чтобы кальцит полностью прореагировал, я рекомендую полностью взмучивать осадок интенсивным перемешиванием раз в 2 часа).

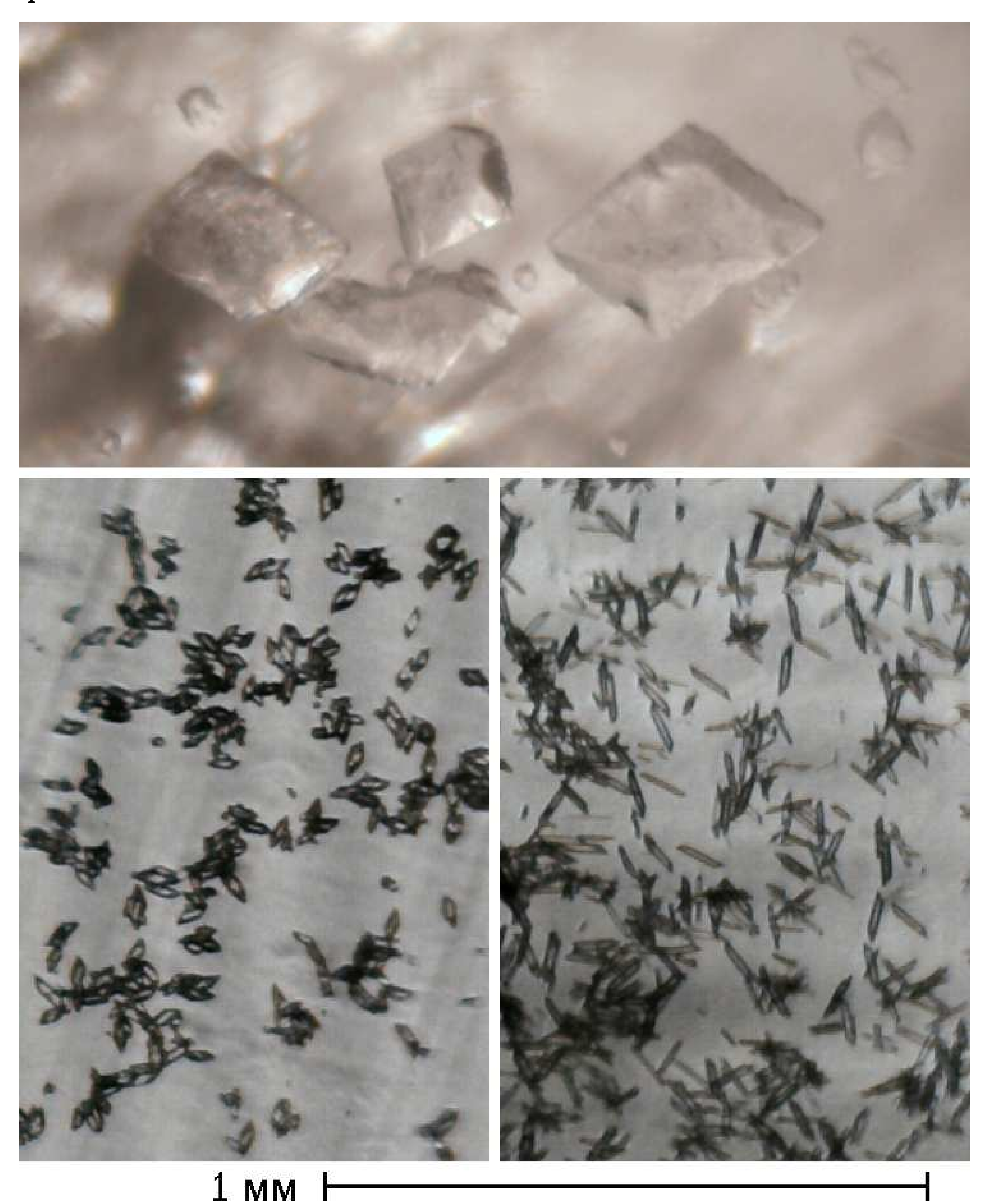
Если в вышеприведенных методиках заменить $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ на $NaHCO_3$, то образования гейлюссита не происходит, а образуются только продукты разложения $Ca(HCO_3)_2$ — кальцит, CO_2 и H_2O.

Реакцию микрокристаллического кальцита с насыщенным водным раствором $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ можно провести и с «заранее приготовленным» кальцитом. Кальцит с размером кристаллов ≈0,01мм синтезируется, например, продуванием CO_2 через известковую воду. Слой полученного этим способом кальцита *толщиной не более 0,2мм* (иначе растущие кристаллы гейлюссита срастаются в корку, блокирующую доступ раствора к находящемуся ниже кальциту) помещается на дне раствора $Na_2CO_3 \times 10H_2O$, взятого в большом избытке. По этой методике вырастают хорошо огранённые идиоморфные кристаллики гейлюссита (они показаны на верхнем кадре иллюстрации), однако реакция идёт медленно (неделями):

$$Na_2CO_3 \times 10H_2O + CaCO_3 \rightarrow Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O + 5H_2O.$$

Следует учитывать, что водные растворы $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ поглощают CO_2 из

воздуха; поэтому вышеприведенный синтез следует осуществлять в герметично закрытых ёмкостях.



Морфологические типы гейлюссита, полученные различными способами. Пояснения в тексте

Разбавленные водные растворы солей Ca^{2+} (в частности, растворы его малорастворимых солей) реагируют с насыщенным водным раствором $Na_2CO_3 \times 10H_2O$

с образованием гейлюссита, если раствор $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ взят в достаточном избытке. При использовании сильно разбавленных растворов солей Ca^{2+} вышеописанный «чехол» практически не образуется, что нивелирует различия между разными солями Ca^{2+} в этой реакции.

Показательным примером является реакция насыщенных водных растворов $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ и $CaSO_4 \times 2H_2O$ (гипсовой воды): если прилить гипсовую воду к избытку насыщенного раствора $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ (в настоящей работе использовано объёмное соотношение, соответственно, 1÷8) и тщательно перемешать результирующий раствор, то он некоторое время остаётся почти прозрачным, и за несколько часов в нём возникает взвесь блестящих игольчатых столбчатых кристалликов гейлюссита, которые осаждаются на дно.

Замена гипсовой воды на известковую воду (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$), либо на насыщенный водный раствор $Ca(HCO_3)_2$ (он был получен пропусканием избытка CO_2 через известковую воду с последующим тщательным фильтрованием) в тех же условиях даёт такой же результат (игольчатые кристаллы гейлюссита). Это доказывает, что присутствие в растворе OH^- и HCO_3^- не мешает образованию гейлюссита.

Природные крепкие водные растворы $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ взаимодействовуют с твёрдыми, либо растворёнными в воде солями Ca^{2+}. $CaSO_4 \times 2H_2O$, $Ca(HCO_3)_2$, другие соли Ca^{2+} и $Ca(OH)_2$ сносятся водой (в виде растворов и твёрдых частиц) в содовые озёра, где встречаются с крепкими растворами $Na_2CO_3 \times 10H_2O$. Микрокристаллический кальцит весьма распространён в земной коре, легко образуется в гидросфере и биосфере и нередко контактирует с крепкими водными растворами $Na_2CO_3 \times 10H_2O$. Эти процессы были смоделированы в настоящем исследовании; это позволило уточнить условия, при которых синтезируется гейлюссит. Генезис природного гейлюссита не исчерпывается вышеописанными реакциями; например, в [1] описан процесс гидратации ниеререита в гейлюссит, однако исследования этого выходят за рамки данной работы.

При нагревании гейлюссит дегидратируется, образуя безводный $Na_2Ca(CO_3)_2$ [1], [3; стр. 783], расплав которого может быть использован для выращивания искусственных алмазов (в качестве растворителя углерода) [4]. Предложенные в настоящей работе простые методики быстрого синтеза чистого качественного гейлюссита делают этот минерал доступным, что увеличивает доступность подобных перспективных технологий.

Библиографический список

1. *Dheilly R.M.*, *Tudo J.* Contribution à létude de la gaylussite: $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Series IIB — Mechanics–Physics–Chemistry–Astronomy, 1997.

2. *Dickens B.*, *Brown W.E.* The crystal structures of gaylussite, $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$ and pirssonite, $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 2H_2O$. National bureau of standards report. June 30, 1968. P. 2.

3. *Johnson D.R., Robb W.A.* Gaylussite: thermal properties by simultaneous thermal analysis. American Mineralogist, Volume 58, 1973.
4. *Солопова Н.А.* Исследование роста кристаллов алмаза в карбонатных растворителях углерода. Москва: МГУ, 2008. С. 12.

ABOUT THE GENESIS AND SYNTHESIS OF THE GAYLUSSITE

A.A. Avakyan
solanin@yandex.ru

The gaylussite $Na_2Ca(CO_3)_2 \times 5H_2O$ was synthesized from the microcrystalline calcite, other calcium salts and $Ca(OH)_2$ + the water solutions of $Na_2CO_3 \times 10H_2O$ at room temperature. The methods of synthesis of the gaylussite was elaborated. The results of the experiments explained the genesis of this mineral.

Keywords: gaylussite, methods of synthesis, natron, geochemistry of soda lakes, double carbonates

